

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

CO 8 g 20/30

Nr 31105

Kl. 39 c, 12/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania wieloestrów o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających grupy amidowe

Zgłoszono 16 stycznia 1941

Udzielono 4 listopada 1942

Pierwszeństwo: 17 stycznia 1940 (Niemcy)

Przemiana substancji, zdolnych do tworzenia wieloamidu liniowego, np. ωω'-dwuamin i kwasów ωω'-dwukarbonowych, oraz mieszanin wielu substancji, które obok dwuamin albo kwasów dwukarbonowych lub zamiast nich zawierają zdolne do tworzenia wieloamidu w obecności składników uzupełniających funkcjonalne pochodne kwasów dwukarbonowych albo dwuamin, jak estry, amidy, nitryle, związki formylowe, uretany, sole dwuaminowe lotnych kwasów, zwłaszcza takie sole kwasu węglowego lub kwasu mrówkowego, dwuizocyjaniany i substancje tworzące je na gorąco, następnie przemiana kwasów ω'-aminokarbonowych i ich tworzących wieloamidów funkcjonalnych pochodnych, jak związków

formylowych, uretanów, estrów, amidów, laktamów, nitrylów — ostatnich w obecności wody lub substancji tworzących wodę lub również mieszanin glikoli i dwuizocyjanianów lub substancji odszczepiających je, daje w swym wyniku przy właściwym doborze stosunków ilościowych na ogół łatwo i szybko wysoce spolimeryzowane produkty. Nastręczają się jednak technicznie znaczne trudności w otrzymywaniu za pomocą zwykłej kondensacji wysoko spolimeryzowanych wieloestrów, zwłaszcza ciągliwych w postaci nitek wieloestrów, tak zwanych nadwieloestrów (porównać G. V. Schultz, Zeitschrift für physikalische Chemie 1938 (A) tom 182, stronica 127). To samo odnosi się również do wytwarzania wielo-

estramidów, które obok grup amidowych zawierają grupy estrowe kwasu karbonowego jako wiążące człony łańcuchowe. W tych przypadkach trzeba bardzo długo nagrzewać w próżni wysokiego stopnia (porównać np. J. Am. Chem. Soc., tom 54, stronica 1557 i dalsze, stronica 1566 i dalsze i stronica 1579 i dalsze).

Okazało się, że stosunkowo łatwo dającym się przeprowadzać sposobem można otrzymywać wysoce spolimeryzowane wieloestry zawierające grupy amidowe, jeżeli w celu utworzenia wieloestru kondensuje się wstępnie najpierw odpowiednie składniki, np. kwasy oksykarbonowe o przynajmniej 5 atomach tworzących łańcuchy między grupą hydroksylową a grupą karboksylową, w przybliżeniu równoważnocięciowe mieszaniny glikoli i kwasów dwukarbonowych lub aminoalkoholi i kwasów dwukarbonowych lub mieszaniny takich substancji względnie par substancji, na w miernym stopniu wysoko spolimeryzowane wieloestry lub wieloestramidy i następnie te substancje, które zawierają grupy hydroksylowe lub grupy karboksylowe, jako zdolne do reakcji grupy końcowe, ogrzewa się dopóty przy dodatku ilości (dostosowanej do liczby danych grupy końcowych) dwuizocyjanianu lub substancji odszczepiającej dwuizocyjanian na gorąco, aż uzyska się pożądaną stopień polimeryzacji.

Dwuizocyjanian można przy tym wprowadzać od razu lub stopniowo, co jest korzystniejsze w przeważnej liczbie przypadków, np. przez wprowadzanie pary izocyjanianu do ciekłej mieszaniny ewentualnie pod ciśnieniem.

Do wytwarzania wieloestrów służących jako materiał wyjściowy mogą być użyte np. składniki następujące:

kwasy oksykarbonowe, np. kwas 6-oksykapronowy, kwas 11-oksyundekanowy, kwas 12-oksytearynowy, kwas ω -oksytetradekanowy, kwas p-(ω -oksyetylo) benzoowy;

kwasy dwukarbonowe, np. kwas węglowy, kwas szczawiowy, kwas bursztynowy, kwas maleinowy, kwas glutarowy, kwas adypinowy, kwas β -metyloadypinowy, kwas pimeleiny, kwas sebacynowy, kwas dwuglikolowy, kwas dwupropyloetero- $\omega\omega'$ -dwukarbonowy, kwas $\omega\omega'$ -dwukarbonowy dwupropylosiarczku, kwas fenylenodwupropionowy, kwas izoftalowy, kwas 4,4'-dwukarbonowy dwufenyloetenku;

glikole, np. glikol etylenowy, glikol trójmetylenowy, glikol $\beta\beta'$ -dwumetylotrójmetylenowy, glikol β -metylo- β -n-butylotrójmetylenowy, glikol czterometylenowy, glikol sześciometylenowy, mieszanina glikolowa, otrzymana przez redukcję estrów z mieszaniny kwasów otrzymywanej przy utlenianiu technicznego sześciohydrokrezolu, glikol dziesięciometylenowy, glikol trójetylenowy, tioldwuglikol;

alkohole aminowe, np. aminoetanol, 3-aminopropanol, 6-aminoheksanol.

Wytwarzanie wieloestrów, zastosowanych jako materiał wyjściowy, przeprowadza się zwykłymi sposobami (porównać I. Am. Chem. Soc., tom 51, stronica 2560 i dalsze, stronica 3464, tom 52, stronica 314 i dalsze i tom 55, stronica 4714).

Do kondensacji z tymi wieloestrami stosuje się np. następujące dwuizocyjaniany względnie substancje odszczepiające dwuizocyjanian na gorąco:

dwuizocyjanian czterometylenowy, dwuizocyjanian pięciometylenowy, dwuizocyjanian sześciometylenowy, dwuizocyjanian ośmiometylenowy, dwuizocyjanian dziesięciometylenowy, dwuizocyjanian m-fenylenowy, dwuizocyjanian p-fenylenowy, dwuizocyjanian 4,4'-dwufenylenowy;

dwuizocyjanian z eteru $\gamma\gamma'$ -dwuamino-dwupropylowego, z eteru etylenoglikolobis- ω -aminoetylowego, z siarczku $\gamma\gamma'$ -dwuaminodwupropylowego, aryloestry kwasu karbaminowego z dwuamin, jak sześciometylenodwuaminy, benzydyny i dwu- δ -aminobutyloaminy;

aryloestry kwasu dwukarbonowego z dwu- δ -aminobutyloaminy, produkty przyłączenia dwuizocyjanianów, np. dwuizocyjanian sześciometylenu, z dającymi się enolizować związkami, jak estrem malonowym, estrem kwasu acetylooctowego, dwuhydrorczownicą.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się do materiałów wyjściowych, które są skondensowane wyłącznie z substancji wspomnianych wyżej typów. W równy sposób dają się używać również takie produkty mieszane, które obok substancji nadających się do tworzenia wieloestrów posiadają składniki tworzące pod wpływem nagrzewania wieloamid, np. kwasy aminokarbonowe o przynajmniej 5 atomach między grupą aminową i grupą karboksylową lub zestawienia dwuamin i kwasów dwukarbonowych, albo przy hydrolizie rozpadają się na takie substancje. Wyjściowymi materiałami tego rodzaju są np. produkty kondensacji dowolnych mieszanin kwasu ϵ -aminokapronowego lub jego laktamu i kwasu 11-oksyundekanowego, z produktu kondensacji 1 mola sześciometylenodwuaminy, 2 moli kwasu adypinowego i 1 mola glikolu czterometylenowego, produkt mieszanej kondensacji 1 mola kwasu sebacynowego, 0,8 mola dwuaminy czterometylenowej i 2 moli glikolu dziesięcimetylenowego i produkt kondensacji mieszanej 1 mola kwasu adypinowego, 0,5 mola eteru $\omega\omega'$ -dwuoksyd- n -butyloвого i 0,5 mola dwuaminy sześciometylenowej.

Dają się również stosować produkty, które zawierają składniki o zasadowych atomach azotu, np. wieloamidy zawierające jako składnik *N*-metylodwuetanoloaminę, *N*-d- $\omega\omega'$ -dwuaminodwubutyloaminę (z δ -bromobutylobenzamidu i metyloaminy).

Obok wieloestrów kwasów karbonowych mogą być stosowane również liniowe wielouretany, których końce łańcuchów są obciążone alkoholowymi grupami wodorotle-

nowymi. Produkty takie otrzymuje się znany sposóbem przez przemianę dwuizocyjanianów nadmiarem glikoli, korzystnie w obecności rozpuszczalnika.

Przy wytwarzaniu produktów sposobem według wynalazku można ogrzewać bezpośrednio materiały wyjściowe razem z dwuizocyjanianami lub z substancjami tworzącymi na gorąco dwuizocyjaniany. Często jednak korzystnie jest stosować rozpuszczalniki, np. chlorek etylenu, chlorobenzen, dwuoksan, dwuetyloformamid, pirydynę, ponieważ wówczas reakcja może być przeprowadzana w szczególnie spokojnych i równomiernych warunkach. W celu uniknięcia miejscowego nadmiaru dwuizocyjanianu zaleca się mieszać mieszaniny reakcyjne. Mieszanie można uskutecznić również za pomocą wrzącego rozpuszczalnika. Nie jest rzeczą niezbędną, aby sposób według wynalazku był przeprowadzany bezpośrednio przy końcu pierwotnej kondensacji, a raczej dodatkowa kondensacja ewentualnie aż do stanu nadspolimeryzowanego może być przeprowadzana później i w dowolnym miejscu. Tak więc np. kondensacja dodatkowa może być uskuteczniata w połączeniu z zabiegiem przekształcania, np. na włókna, błony, warstwy powłokowe lub kształtki. Tak więc wstępny produkt kondensacji można ostrożnie stapiać z odpowiednią ilością dwuizocyjanianu i nieskondensowaną jeszcze przy tym mieszaninę przechowywać aż do przeróbki, np. na artykuły do odlewania przez natryskiwanie, lub twarde, skondensowane wstępnie sproszkowane materiały sztuczne można mieszać ze środkiem reakcyjnym w proszku, np. z estrem dwu-*p*-chlorofenylowym kwasu sześciometyleno-bis-karbaminowego lub estrem kwasu sześciometyleno-bis-2-oksydwufenylokarbaminowego (z estru kwasu chloromrówkowego fenolu z sześciometylenodwuaminą lub z dwuizocyjanianu sześciometylenu i z odpowiedniego fenolu) oraz suchą względnie suchą przechowaną

mieszaninę nagrzewać przy przeróbce do temperatury reakcji.

Ilość dodawanego dwuizocyjanianu lub substancji tworzącej dwuizocyjanian, wymagana do uzyskania możliwie wysoko spolimeryzowanego materiału sztucznego, daje się ustalić za pomocą próby w odniesieniu do każdego danego materiału wyjściowego. Trzeba tylko zmieniać ilość dwuizocyjanianu odpowiednio do materiału i przebieg lepkości określać w zależności od ilości dodatku. W celu lepszej kontroli warunków reakcji, również grupy końcowe, zdolne do reakcji (grupy karboksylowe i (lub) grupy wodorotlenowe), można określać ilościowo przez określanie liczby wodorotlenowej i liczby kwasowej lub przez określanie według Zerewitinoffa wodoru ruchomego i znalezione wartości równowartościowe brać za podstawę do obliczania ilości dodatków. Jeżeli chce się mieć produkty o mniejszej lepkości, wówczas należy odpowiednio zmniejszyć lub zwiększyć ilość dodatku. Najłatwiej jest ustalić stosunek, gdy obie grupy końcowe składają się z grup karboksylowych. Wskutek tego też jako materiały wyjściowe lepiej jest brać produkty takie, jakie zostały wytworzone z nadmiarem składnika karboksylowego. Zasadniczo można jednak stosować również produkty posiadające najlepiej końcowe grupy wodorotlenowe. Jest to szczególnie korzystne wówczas, gdy chce się uniknąć tworzenia się gazowych produktów ubocznych (dwutlenku węgla), np. przy dodatkowym kondensowaniu w związku z wrażliwym zabiegiem przekształcania, np. z przedzeniem. W celu regulacji długości łańcuchów można dodawać równocześnie lub później w znany sposób jednofunkcyjnych substancji, zwłaszcza substancji o nieznacznej lotności, np. kwasów karbonowych, jak kwasu stearynowego, kwasu p-chlorobenzoesowego, kwasu benzoaminokapronowego, alkoholi, jak alkoholu naftyłometylowego, alkoholu ośmiodecy-

lowego, etanolu ftalynoaminowego, aminy, jak cykloheksyloaminy, sześciodecyloaminy.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku dają się przerabiać przy wystarczająco wysokim stopniu polimeryzacji na włókna, błony i kształtki tak, jak znane wysoko spolimeryzowane wieloestry i amidy wieloestrowe. Szczególnie dobrze nadają się one do wytwarzania giętkich błon i powłok na wyroby płaskie, np. na papier i tkaniny. Liczne produkty otrzymywane według tego sposobu nadają się również jako pomocnicze środki włókiennicze, np. jako środki do klejenia (szlichtowania).

Do wytwarzania włókien i wyrobów płaskich, powłok itd., produkty otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być wyrabiane zasadniczo nie tylko z masy roztopionej, lecz w wielu przypadkach również z roztworów np. w estrach, węglowodorach chlorowcowych i ich mieszaninach z alkoholami. Niektóre są rozpuszczalne również w alkoholach nasyconych lub nienasyconych i alkoholach aralifatycznych, a nawet w mieszaninach wodno-alkoholowych, zwłaszcza gdy materiały wyjściowe są przerywane w łańcuchu grupami amidowymi, eterowymi lub sulfoamidowymi. Obecność reszt stosunkowo krótkołańcuchowych aminokwasów, np. kwasu ϵ -aminokapronowego, sprzyja szczególnie rozpuszczaniu.

Wieloestry z w kondensowanymi zasadowymi grupami aminowymi są rozpuszczalne przy wystarczającej liczbie takich grup w rozcieńczonych kwasach, np. w kwasie octowym, i z tych roztworów mogą być nakładane na wyroby włókiennicze, papier i na podobne wyroby.

Przykład I. 1 mol kwasu 9-aminononowego, 1 mol kwasu adypinowego i 1 mol glikolu dziesięciometylenowego nagrzewa się w atmosferze azotu w autoklawie w ciągu 4-ch godzin w temperaturze 225°C. Na-

stępnie wydmuchuje się ostrożnie utworzoną wodę i nagrzewa się dalej w próżni w ciągu 4-ch godzin w temperaturze 230°C. Przy ochłodzeniu masa krzepnie na produkt woskowaty, który wykazuje tylko zupełnie nieznaczne zdolności do ciągnięcia się w nici. Stapiając masę w temperaturze 200°C z 1/20 mola dwuizocyjanianu ośmiometylenu na 1 mol dwufunkcjonalnego materiału wyjściowego w pierwotnej mieszaninie otrzymuje się wysoko spolimeryzowany produkt, dający się wyciągać ze stopu w nici.

Przykład II. 1 mol kwasu adypinowego i 1 mol 3-aminopropanolu nagrzewa się w autoklawie w ciągu 4-ch godzin stopniowo od 150°C do 200°C oraz trzyma się go w ciągu 1 godziny w tej temperaturze. Następnie pozwala się ulotnić utworzonej wodzie i po usunięciu jej nagrzewa się jeszcze w ciągu 3-ch godzin w temperaturze 220°C. Następnie do stopu wprowadza się w postaci pary 1/30 mola dwuizocyjanianu sześciometylenu, nagrzewanie zaś przedłuża się jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 200°C. Otrzymany produkt daje się przerabiać na nici i błony.

Przykład III. Wielouretan wytworzony przez przemianę 1 mola glikolu 1,4-butylenowego i 0,95 mola dwuizocyjanianu sześciometylenowego miesza się w całkowicie suchym stanie z 0,045 mola dwuizocyjanianu ośmiometylenu oraz nagrzewa w ciągu 1 godziny w postaci stopionej. Produkt można również zmieszać z równoważną ilością dwufenylo-4,4'-dwiuizocyjanianu, masę stopić razem i wreszcie ukształtować. Ponieważ substancja topi się na początku jeszcze przy małej lepkości, przeto mieszanina daje się przerabiać bardzo łatwo.

Przykład IV. 11 moli kwasu adypinowego i 10 moli 1,4-butandiolu nagrzewa się stopniowo do temperatury 180°C przy oddestylowywaniu odszczępionej wody. Wytwarza się następnie próżnię do 10 mm, podnosi się temperaturę do 200°C i nagrze-

wa się jeszcze w ciągu 5 godzin w temperaturze 200—210°C. Przy oziębianiu masa krzepnie na produkt w rodzaju twardego wosku o punkcie topliwości 49°C i o liczbie kwasowej 79. 40 części tego wieloestru ogrzewa się powoli w temperaturze 200°C z 10,5 części dwufenyloestru kwasu sześciometyleno-bis-karbaminowego, przy czym odszczępiony zostaje w znacznej ilości dwutlenek węgla, pozostawia się w ciągu godziny w tej temperaturze i wreszcie oddestylowuje się utworzony fenol przez 2 i pół godzinne nagrzewanie w temperaturze 200°C w próżni wytworzonej strumieniową pompą wodną. Po oziębianiu otrzymuje się ciągliwy, elastyczny produkt kondensacji o jasnobrązowym kolorze. Topi się on w temperaturze 105°C i jest rozpuszczalny w chlorku metylenowym, etylenochlorohydrynie i w m-krezolu. Lepkość 0,5%-towego roztworu w m-krezolu $\eta_{sp/c} = 0,63$.

Przykład V. We wrzącym chlorobenzenu kondensuje się 10 moli glikolu pięciometylenowego i 9 moli kwasu adypinowego aż do zakończenia odszczępiania się wody, oddestylowuje się następnie rozpuszczalnik i wreszcie w próżni nagrzewa się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 180°C. Produkt reakcji rozpuszcza się w chlorku metylenowym i dodaje się ilość dwuizocyjanianu sześciometylenowego określona według Zerewitinoffa i obliczona (równoważną) odnośnie do liczby zdolnych do reakcji atomów wodoru; roztworem tym nasycy się taśmy papierowe. Przez dodatkowe nagrzewanie papieru w temperaturze 120°C osiąga się dobre nasycenie papieru.

Przykład VI. 10 moli kwasu adypinowego kondensuje się w próżni w temperaturze 180°C z 9 molami glikolu pięciometylenowego aż do zakończenia odszczępiania się wody, określa się następnie przez miareczkowanie próbki w alkoholu zawartość grup karboksylowych i na dwie grupy karboksylowe dodaje się 1 mol dwuizocy-

janianu sześciometylenu. Następnie bez próżni kondensuje się dodatkowo w temperaturze 200—230°C, aż lepkość nie będzie więcej wzrastała i ustanie odszczepianie się dwutlenku węgla. Stop nadaje się wyśmienicie do przedzenia. Przy pomocy pręta szklanego dają się wyciągać ze stopu nici o długości 10 m i większej. Nici mają właściwości elastycznej gumy i mogą być stosowane jako namiastka gumy. W porównaniu z niemi gumowymi mają one zaletę odporności na starzenie się. Błony ze skondensowanego dodatkowo materiału mogą być stosowane w znany sposób do wytwarzania płaszczy ochronnych i powłok ochronnych. Dobierając odpowiednie składniki, np. kwas fumarowy, kwas p-fenylendwupropionowy i wysokospolimeryzowane glikole, można zwiększyć z drugiej strony odporność materiałów sztucznych na działanie ciepła.

Otrzymuje się jeszcze bardziej elastyczny materiał sztuczny, jeżeli glikol pięciometylenowy zastąpi się glikolem $\beta\beta$ -dwumetylotrójmetylenowym.

Przykład VII. 1 mol bezwodnika kwasu maleinowego i 0,9 mola 1,4-butandiolu nagrzewa się w obecności 0,18 g hydrochinonu w ciągu 4-ch godzin w strumieniu azotu w temperaturze 180°C, wytwarza się próżnię do ciśnienia 10 mm i utrzymuje się powyższą temperaturę jeszcze w ciągu dwóch godzin. Żółtawobiałą, miękką masę woskową, otrzymaną po oziębieniu, nagrzewa się z 5,2% jej wagi dwuizocyjanianu sześciometylenu w ciągu dwóch godzin w temperaturze 100—180°C. Powstaje ciągliwa, pniąca się masa rozpuszczalna w cieplej etylenochlorohydrynie, która daje

się przeformowywać na walcach. Wykazuje ona właściwości podobne do właściwości kauczuku.

Jeżeli w pierwszym i drugim stopniu nagrzewa się tylko w temperaturze 150°C, wówczas otrzymuje się rozpuszczalny produkt, z którego stopu dają się wyciągać nici o elastyczności gumy. Również i ten wieloester, tak jak znane w literaturze estry kwasu maleinowego, jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach przy nagrzewaniu w powietrzu.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wytwarzania wieloestrów o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających grupy amidowe, znamienny tym, że w miernym stopniu wysokospolimeryzowane wieloestry, które mogą również zawierać już grupy amidowe, kondensuje się dodatkowo ewentualnie w obecności rozpuszczalników z dwuizocyjanianami lub z substancjami tworzącymi dwuizocyjanian w podwyższonej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do stopionych lub rozpuszczonych wieloestrów wprowadza się pary dwuizocyjanianów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kondensację dodatkową z dwuizocyjanianami lub z substancjami działającymi podobnie przeprowadza się jednocześnie z zabiegiem kształtowania.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy